

вание сульфированного полистирола для использования в качестве суперпластификатора строительных материалов / *В.Н. Шумейко, Е.С. Лисовая* // Тез. доп. X конф. молодых ученых та студентів-хіміків південного регіону України, (Одеса, 16 – 17 жовт. 2007 р.). – Одеса: ПНЦ НАНУ ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України, 2007. – С. 62. **3.** *Лісова О.С.* Синтез та дослідження водорозчинних суперпластифікаторів / [*О.С. Лісова, В.Б. Дістанов, Г.М. Шабанова та ін.*] // Тез. доп. II Університетської студентської конференції магістрантів НТУ “ХПІ”, (Харків, 25 – 27 бер. 2008 р.). – Харків: НТУ “ХПІ”, 2008. – Т. 2. – С. 178. **4.** *Шумейко В.Н.* Влияние акрилоستيриольных добавок на физико-механические свойства портландцемента / [*В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков и др.*] // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. – Збірник наукових праць. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2008. – № 41. – С. 129 – 135. **5.** *Пастух О.В.* Исследование влияния сульфированных акрилоستيриольных добавок на прочностные характеристики цемента / [*О.В. Пастух, В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова и др.*] // Материали I Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых [“Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов”], (НТУ “ХПИ”, 23 – 24 марта 2009 г.). – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2009. – С. 55. **6.** *Шумейко В.М.* До питання про отримання пластифікуючої добавки на основі поліакрилової кислоти / *В.М. Шумейко, Г.М. Шабанова, Н.П. Болдирєва* // Матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції [“Інформаційні технології: наука, техніка, освіта, здоров’я”], (НТУ “ХПІ”, 20 – 22 травня 2009 р.). – Харків: НТУ “ХПІ”, 2009. – Ч. 1. – С. 601.

Поступила в редколлегию 19.06.09

УДК 666.5; 620.186

О.Ю. ФЕДОРЕНКО, канд. техн. наук, **М.А. ЧИРКІНА**, аспірант,
К.Б. ДАЙНЕКО, магістрант, НТУ «ХПІ»

ВИКОРИСТАННЯ РЕГІОНАЛЬНИХ ДЖЕРЕЛ СИРОВИНИ В ТЕХНОЛОГІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФАРФОРУ

Показана перспективність використання продуктів збагачення пегматитів Лозуватського родовища для отримання низькотемпературного фарфору господарчо-побутового призначення. Розроблено склади мас для виготовлення виробів з високими експлуатаційними та декоративними властивостями за умов інтенсифікованої термообробки.

The perspective of pegmatite enrichment products use of the Lozovatsk deposit for the receipt of low temperature home porcelain is shown. The compositions of the masses for production of wares with the high operating and decorative properties are developed.

Вступ.

Встановлено, що найбільші витрати енергії (92 %) у виробництві фарфору приходяться на процес його випалу [1]. Однією з першочергових задач виробництва на сучасному етапі є зниження енергетичних витрат. Перспективним напрямком для вирішення цієї задачі є розробка складів мас для отримання низькотемпературного фарфору, які в результаті випалу при температурі 1150 – 1200 °С забезпечать отримання щільноспеченого напівпросвічуваного матеріалу білого кольору та за якісними показниками відповідатимуть вимогам, що висуваються до фарфорових виробів, виготовлених за звичайною технологією.

Результати досліджень в цій області протягом останніх десятиліть дозволили знизити температуру термообробки побутового фарфору до 1250 °С за рахунок збільшення долі плавнів [2 – 3]. З цією метою проводились заходи з модернізації технологічного парку галузі, спрямовані на покращення системи контролю роботи печей, зменшення теплових витрат теплоагрегатів, впровадження нових технологій, заснованих на швидкому спалюванні енергоносія, а також оптимізацію використання палива та тепла, що відходить для внутрішньозаводських потреб.

Проте на сьогодні залишається проблема рівномірності температурного поля у просторі випалу печі, внаслідок чого спостерігаються недопалювання, перепалювання, деформація виробів, знижується вихід якісної продукції, що позначається на її собівартості. Актуальною є задача зниження температури випалу низькотемпературного фарфору нижче 1250 °С, що дозволить зменшити перепад температури по об'єму печі, стабілізувати усадку та властивості фарфору.

До складу мас низькотемпературного фарфору зазвичай вводиться від 42 до 46 % пегматиту [4], вартість якого збільшує собівартість виробів, оскільки високоякісні флюсуючі компоненти (з низьким вмістом забарвлюючих оксидів) заводи вимушені імпортувати. Звідси витікає необхідність розробки складів мас низькотемпературного фарфору на основі вітчизняної кварцпольовошпатової сировини – пегматитів, гранітів, лужних каолінів, тощо.

Експериментальна частина.

В якості флюсуючих матеріалів при розробці фарфорових мас використовувались продукти збагачення пегматитів Лозуватського родовища з ме-

тою подальшого використання цих матеріалів в технології фарфорових виробів господарчо-побутового призначення.

Родовище пегматитів розташоване поблизу с. Лозуватка Компаніївського району Кіровоградської області і розробляється ТОВ “Георесурс”, яке також здійснює збагачення пегматитів методом сухої електромагнітної сепарації. Продуктами збагачення є польовошпатовий концентрат (ПШМ), кварц-польовошпатовий концентрат (КПШМ) та кварцовий продукт. Відходом збагачення представлений тонкою фракцією, яка утворюється при попередньому подрібненні пегматитів.

Аналіз класифікаційних ознак дослідних кварц-польовошпатових порід свідчить про те, що ПШМ та КПШМ відповідають вимогам діючого стандарту (ГОСТ 7030-75) [5] щодо якості кварц-польовошпатової сировини у виробництві господарчо-побутового фарфору (таблиця).

На етапі попереднього вивчення ефективності використання дослідних матеріалів в якості плавнів у складі фарфорових мас проведено теоретичну оцінку їх флюсуючої здатності. Для цього з використанням трикомпонентних діаграм породоутворюючих оксидів та урахуванням положення моделей дослідних порід були побудовані діаграми плавління в потрібних підсистемах чотирикомпонентної системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, за якими визначали температуру початку та повного плавління матеріалів, а також кількість розплаву, що утворюється при термообробці порід в інтервалі температур 1100 – 1200 °С.

Таблиця

Класифікаційні ознаки дослідної кварц-польовошпатової сировини

Дослідні породи	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, мас. %	$\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO} + \text{MgO}$, мас. %	Fe_2O_3 , мас. %	Вільний кварц, %
ГОСТ 7030-75	≥ 8	≥ 2	≤ 2	$\leq 0,20$	≤ 30
Пегматит незбагачений	8,34	1,31	0,84	1,11	35,0
ПШМ	12,21	2,09	0,85	0,1	11,3
КПШМ	10,9	1,65	0,94	0,13	18,4
Відходи (пил)	8,87	0,98	0,70	0,74	29,7
Кварцовий продукт	5,47	0,68	0,87	0,11	53,7

Встановлено, що вже при 1150 °С кількість розплаву, що утворюють дослідні матеріали досягає 90 – 98 % (рис. 1).

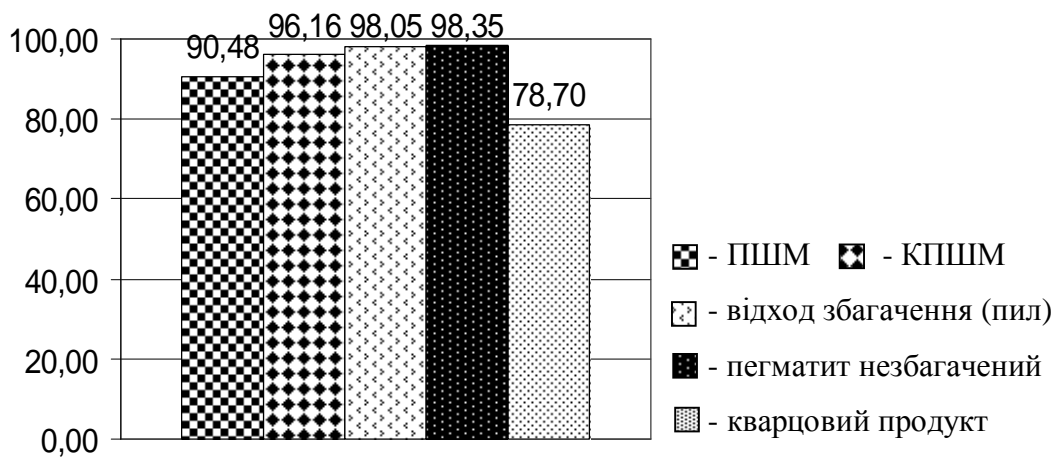


Рис. 1. Кількість розплаву при термообробці дослідних матеріалів (1150 °C)

Спикання керамічного черепка визначається також складом, структурою та властивостями розплаву, основними з яких є в'язкість, поверхневий натяг, активність розплаву та ТКЛР склофази після охолодження розплаву. Хімічний склад розплавів, що утворюються при термообробці дослідної кварц-польовошпатової сировини в межах обраних температур, та їх властивості були розраховані з використанням розроблених комп'ютерних програм.

На діаграмах (рис. 2) проілюстровано динаміку змін властивостей розплавів в інтервалі температур 1100 – 1200 °C. Порівняльна оцінка властивостей розплавів дослідних матеріалів, що утворюються при заданих температурах показала, що продукти збагачення пегматитів ПШМ та КПШМ характеризуються мінімальною в'язкістю ($\lg \eta = 3,63 - 3,65$ Па·с), максимальною активністю (0,141 – 0,149 відн. од.), та незначно відрізняються за показниками поверхневого натягу (278,85 – 280,66 мН/м). За показниками ТКЛР склофази $(6,4 - 6,65) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹), що утворюватиметься при охолодженні розплавів, можна прогнозувати отримання виробів з досить високою термостійкістю. Саме тому ці матеріали використовувались в подальшому для розробки фарфорових мас.

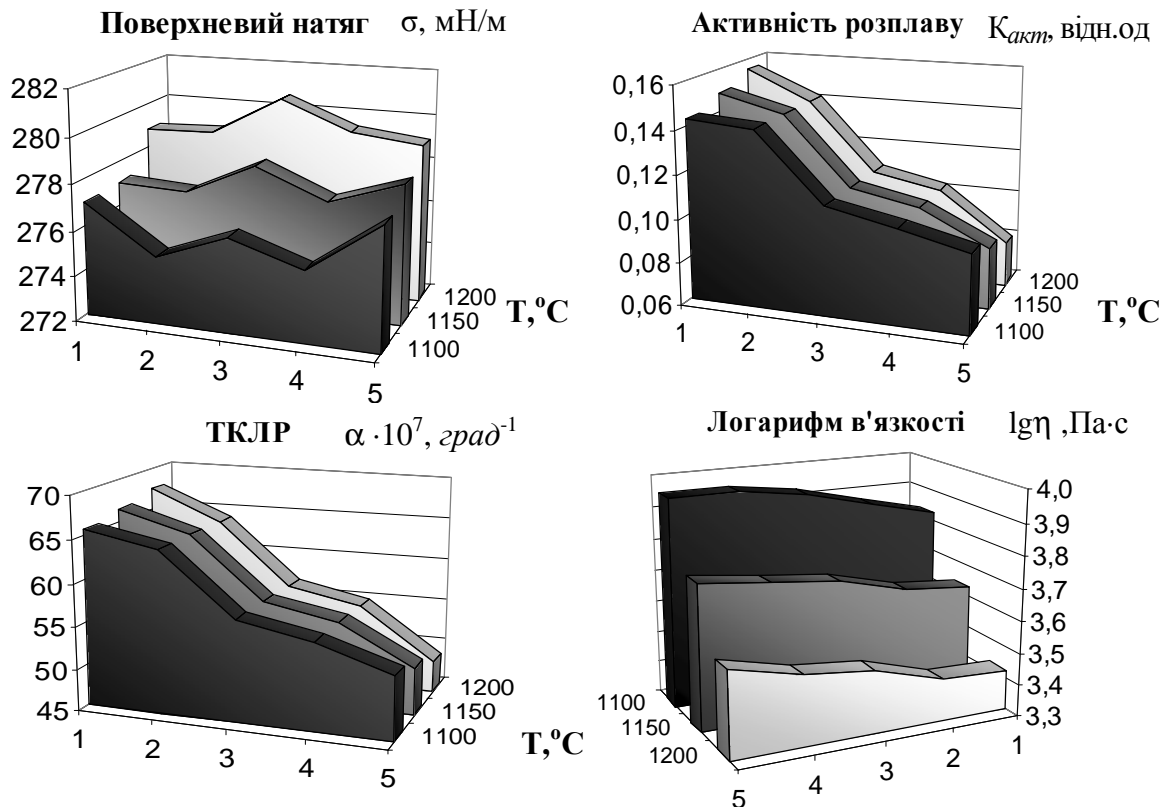
Роботами, проведеними в УНДІСП [4], встановлено, що маси низькотемпературного фарфору повинні містити мінімальну кількість кварцу, оскільки введення великої кількості кварцу, який не встигає добре оплавитись при температурі випалу 1200 °C, і створює небажані термічні напруження в керамічній масі, перешкоджає швидкісному режиму випалу.

В ході досліджень розроблено дві серії мас, які відрізнялись видом флюсуючого матеріалу.

Вміст компонентів розроблених мас знаходиться в наступних межах:

- глина Веско-Екстра 32 %,
- каолін Полозький 15 – 19 %,
- кварцовий пісок 15 %,
- доломіт Новотроїцький 3 – 9 %,
- глинозем технічний 5 %.

В якості плавнів використовували КПШМ 35 – 45 %; ПШМ 20 – 30 %.



1 – ПШМ; 2 – КПШМ; 3 – відход збагачення (пил);
4 – пегматит незбагачений; 5 – кварцовий продукт

Рис. 2. Властивості розплавів, які утворюються при нагріванні дослідних порід в інтервалі температур 1100 – 1200 °С

Фарфорові маси отримували шлікерним способом, з наступним частковим зневодненням до вологості 22 %.

Зразки виготовляли пластичним формуванням і після підв'язки висушували до залишкової вологості 1 % та випалювали в лабораторній муфельній печі при максимальних температурах 1100 – 1200 °С з кроком 50 °С за умови нейтральної атмосфери. Швидкість набору температури становила 2,5 °С/хв.

Після охолодження визначали експлуатаційні та естетичні властивості зразків фарфору згідно ДСТУ 3889-99 [6].

Білизну визначали на спектроколориметрі Chroma meter CR-410, при роботі якого використовується кольорова система $L^* A^* B^*$.

Просвічуваність фарфору залежить від вмісту склофази, вмісту забарвлюючих оксидів у складі черепку, його поруватості, а також співвідношення склофази та кристалічних фаз [7]. Цей показник визначався як максимальна товщина просвічуваного шару.

На основі аналізу результатів досліджень за комплексом властивостей були вибрані оптимальні склади мас, що дозволили отримати при температурі випалу 1150 °С зразки з високими експлуатаційними та декоративними властивостями.

Отримані результати свідчать про те, що досягнення необхідного рівня спікання матеріалу для зразків ($W \leq 0,5 \%$) відбувається при температурі випалу 1150 °С. Водопоглинання цих зразків складає 0,15 – 0,18 %. При цьому досягається максимальна просвічуваність черепка, яка склала 4,0 мм.

Світлота зразків L досягає 87,58 – 88,07 % при значеннях координати A^* в межах $-0,285 \div 0,203$ та координати B^* в межах $7,65 \div 8,90$.

Високі значення координати B^* пояснюються умовами випалу. При випалі зразків в муфельній печі зберігається нейтральна атмосфера, тоді як при випалі заводських зразків фарфору в зоні температур 900 – 1300 °С підтримується відновлювальна атмосфера, яка забезпечує перехід $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, що супроводжується зменшенням жовтизни виробів).

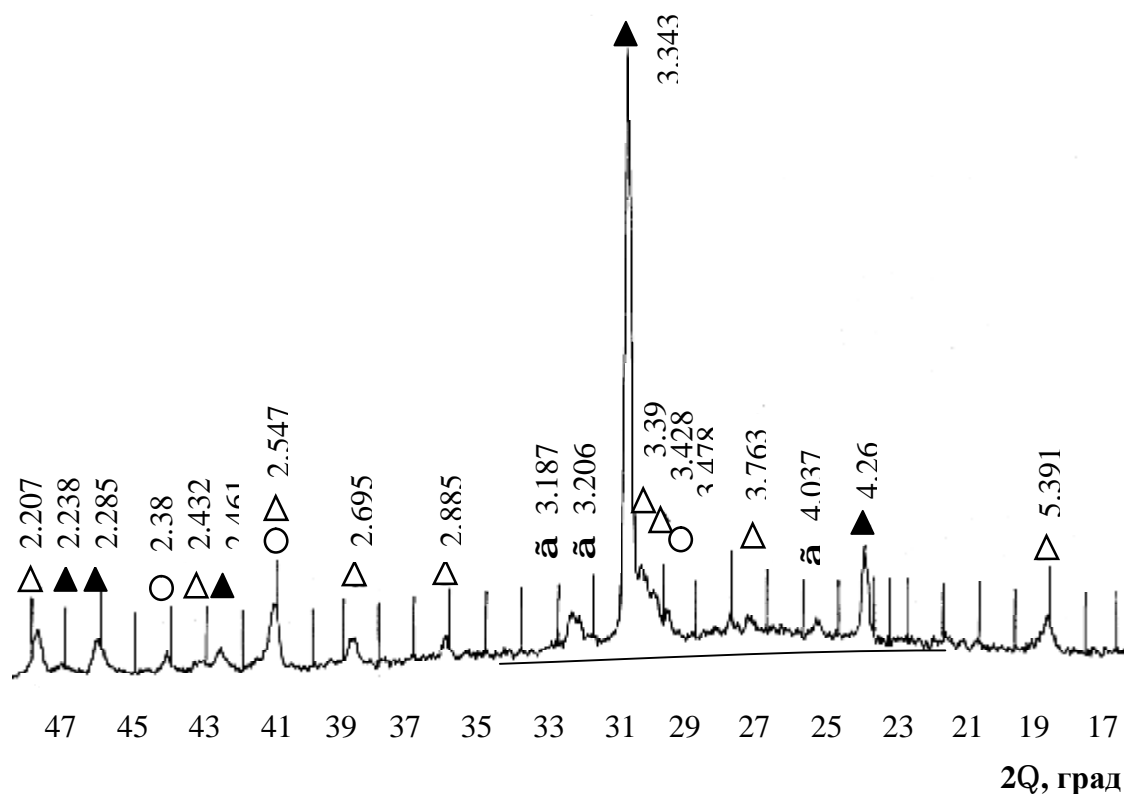
За даними авторів [8, 9] при випалі у відновлювальному середовищі білизна виробів збільшується в залежності від вмісту залізовміщуючих домішок на 3 – 10 %. Це дозволяє припустити, що при випалі дослідних мас в умовах відновлювальної атмосфери, показники білизни отриманих матеріалів можна значно покращити.

Необхідний рівень спікання та естетичних властивостей матеріалів при температурі 1150 °С забезпечується за рахунок вмісту ПШМ в кількості 25 – 30 мас. % або КПШМ в кількості 35 – 45 мас. %.

Для зразків оптимальних складів методом РФА був вивчений фазовий склад продуктів випалу при 1150 °С.

Рентгендифрактограми знімали на дифрактометрі ДРОН-3М. Приклад рентгенограми для одного з оптимальних зразків наведено на рис. 3.

Фазовий склад матеріалу представлений рентгеноаморфною склофазою (гало на рентгенограмі) та великою кількістю криптокристалічних новоутворень муліту ($d = 2,207; 2,432; 2,547; 2,695; 2,885; 3,39; 3,428; 3,763; \text{\AA}$).



р – кварц; r – муліт; š – α - Al_2O_3 ; ã – кристобаліт
 Рис. 3. Рентгенограма зразка, випаленого при температурі 1150 °C

Утворення найдрібніших голчастих кристалів муліту розміром 1,5 – 3,5 мкм сприяють отриманню дисперсно-зміцнених матеріалів.

Окрім цього у складі зразків присутні кристали реліктового кварцу ($d = 2,238; 2,285; 2,461; 3,343; 4,26 \text{ \AA}$) та незначна кількість α - Al_2O_3 ($d = 2,38; 2,547; 3,478 \text{ \AA}$), що виник внаслідок поліморфних перетворень глинозему, який входить до складу мас.

Зерна залишкового кварцу, в основному, мають розмір від $6 \div 10 \text{ мкм}$ до $10 \div 25 \text{ мкм}$.

Порівняння інтенсивності характеристичних рефлексів корунду ($d_{100} = 2.09 \text{ \AA}$) показало, що процес зв'язування вільного кварцу з утворенням муліту відбувається максимально ефективно для зразків, які місять КПШМ в кількості 40 мас. % або ПШМ в кількості 25 мас. %.

Результати та їх обговорення.

В результаті досліджень показана перспективність використання пегматитів Лозуватського родовища, зокрема продуктів їх збагачення для отримання низькотемпературного фарфору.

Встановлено, що ПШМ та КПШМ мають оптимальні властивості

розплавів: при температурі 1150 °С вони характеризуються високою здатністю до утворення розплавів ($Q = 90,48 - 96,16 \%$) з високою активністю (0,141– 0,149 від. од.), яка характеризує здатність розплавів розчиняти тверді рештки руйнування глинистих компонентів маси.

Поверхневий натяг роз-плавів ПШМ, КПШМ становить 276,9 – 277,04 мН/м, а логарифм в'язкості 3,631 – 3,649 Па·с.

Розроблені композиції з використанням продуктів збагачення Лозуватських пегматитів (ПШМ та КПШМ) дозволяють отримати при температурі 1150 °С низькотемпературний фарфор з водопоглинанням до 0,2 %, високою просвічуваністю та білизною.

Проведені дослідження фазового складу отриманого низькотемпературного фарфору дозволили пояснити високі показники властивостей зразків оптимального складу, які містять 25 мас. % ПШМ та 40 мас. % КПШМ.

Визначено, що на кількісний та якісний фазовий склад впливає не лише кількість, а й вид флюсуючої складової фарфорових мас.

Так, використання в якості плавня ПШМ викликає необхідність додавання до маси спіснюючого компоненту у вигляді кварцу, що обумовлює наявність підвищеної кількості напівзруйнованих реліктових кварцових зерен, які зазнали кристобалітизації.

Використання КПШМ в якості флюсуючої складової мас сприяє утворенню великої кількості дрібнокристалічного муліту та незначної кількості кристобаліту.

Збільшення долі плавня у складі мас до вищевказаних меж призводить до уповільнення кристобалітизації залишкового кристалічного кварцу внаслідок його інтенсивного розчинення в розплаві.

Оскільки у складі усіх дослідних зразків спостерігається наявність α - Al_2O_3 , можна зробити висновок, що введення до складу мас глинозему з метою інтенсифікації мулітоутворення не є доцільною.

В той же час відомим є позитивний вплив добавок Al_2O_3 , які сприяють збільшенню показників міцності, білизни, термостійкості виробів.

Тому більш ефективною добавкою до складу мас з точки зору збільшення інтенсивності утворення муліту, на наш погляд, є каоліновий шамот, бій фарфорових виробів або синтетичний муліт.

Висновки.

Проведеними дослідженнями доведена можливість отримання низько-

температурного фарфору з використанням продуктів збагачення пегматитів Лозуватського родовища (ПШМ та КПШМ).

Розроблено склади мас, які забезпечують отримання фарфорових виробів господарчо-побутового призначення з високими фізико-механічними та естетичними властивостями при температурі випалу 1150 °С.

Впровадження розроблених мас оптимальних складів дозволить зменшити температуру випалу виробів на 150 – 250 °С та розширити сировинну базу фарфоро-фаянсової промисловості за рахунок використання регіональних джерел кварц-польовошпатових матеріалів.

Список літератури: 1. Мороз И.И. Совершенствование производства фарфоро-фаянсовых изделий / И.И. Мороз. – К.: Техника, 1988. – 272 с. 2. Производство низкотемпературного фарфора : Материалы 5-й студенческой научно-технической конференции [“Химическая технология неорганических веществ и материалов”], (Казань, Казанский государственный технологический университет. – Казань: КГТУ, 2006. – С. 41 – 46. 3. Физико-химические основы технологии «мягкого» фарфора для различного сырья: Сб. статей по материалам 55-й науч.-техн. конф. ЮРГТУ (НПИ). – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2006. – С. 86 – 89. 4. Порядкова З.С. Повышение качества и эксплуатационных свойств фарфоровой и фаянсовой посуды / З.С. Порядкова. – М.: Легкая индустрия, 1975. – 101 с. 5. Материалы полевошпатовые и кварц-польовошпатовые для тонкой керамики. Технические условия : ГОСТ 7030-75. – [Действует с 1977-01-01]. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 9 с. – (Государственный стандарт СССР). 6. Изделия декоративные фарфоровые и фаянсовые. Общие технические условия : ДСТУ 3889-99. – [Действует с 2000-01-01]. – К.: Минпромполитики Украины, 1999. – 12 с. – (Государственный стандарт Украины). 7. Августиник А.И. Керамика / А.И. Августиник. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с. 8. Букия О.Б. Современные требования к керамической посуде / О.Б. Букия // Партнеры и конкуренты. – 2005. – № 12. – С. 4 – 6. 9. Масленникова Г.Н. Белизна фарфора / Г.Н. Масленникова, Ю.Т. Платов, Р.А. Халлилулова // Стекло и керамика. – 1994. – № 2. – С. 13 – 16.

Надійшла до редколегії 15.06.09